Zur Kenntnis der Bitterstoffe des Hopfens.

Von der K. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines DOKTORS der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

JOSEF SCHNELL

aus München.

Referent: Prof. Dr. C. J. Lintner.

Korreferent: Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1903.

MÜNCHEN 1904.

Druck von Knorr & Hirth, G. m. b. H.

Zur Kenntnis der Bitterstoffe des Hopfens.

Von der K. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines DOKTORS der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

JOSEF SCHNELL

aus München.

Referent:
Prof. Dr. C. J. Lintner.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1903.

AGAD. WOJ. BAT. BIBL.

MÜNCHEN 1904.

Druck von Knorr & Hirth, G. m. b. H.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im gährungs-chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt. Ich gestatte mir auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. C. J. LINTNER, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung nachstehende Untersuchungen unternommen wurden, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

In einem Vortrage über die Wirkung wässriger Hopfenauszüge auf das Milchsäureferment und andere Spaltpilze teilt Hayduck [1]) mit, dass die Eigenschaft, gewisse Spaltpilzgärungen zu hemmen, den sogenannten bitteren Harzen des Hopfens zukomme, und dass es ihm gelungen sei, aus dem harzigen Sekret der Lupulinkörner drei verschiedene Harze zu isolieren. Genauere Angaben über die Darstellung und Eigenschaften dieser Stoffe erschienen erst in einer später veröffentlichten, umfassenden Arbeit,[2]) deren Inhalt in Kürze hier wiedergegeben werden soll. Hayduck extrahierte Hopfen mit Äther in der Kälte bis zur Erschöpfung, d. h. bis der zur Extraktion angewandte Äther nur noch schwach gelb gefärbt war. Aus diesem Auszug wurde der Äther abgedunstet und das nun resultierende, dunkle Harz mit 90%igem Alkohol behandelt, wobei das ebenfalls aus der Hopfenpflanze stammende Pflanzenwachs (Palmitinsäure · Melissylester) ungelöst bleibt. Nach Abfiltrieren des letzteren wurde zur alkoholischen Harzlösung solange eine gesättigte alkoholische Bleiacetatlösung zugesetzt, als noch ein Niederschlag ausfiel. Nachdem dieser durch Absitzenlassen und wiederholtes Dekantieren mit Alkohol grösstenteils von anhaftendem Harz gereinigt worden war, wurde der gesamte Bleiniederschlag auf das Filter gebracht, mit Alkohol ausgewaschen und nun zur Abscheidung des an Blei gebundenen Harzes der Niederschlag in Alkohol suspendiert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach Ab-

[1]) Wochenschrift für Brauerei 1887, Nr. 22.
[2]) Wochenschrift für Brauerei 1888, Nr. 47.

filtrieren des hiebei entstandenen Schwefelbleies resultierte beim Eindampfen des Filtrats ein gelblichbraunes, weiches Harz, das als α-Harz bezeichnet wurde.

Die vom α-Harzblei abfiltrierte, alkoholische Harzlösung ergab nach Fällung des überschüssig vorhandenen Bleis mit Schwefelwasserstoff und nachfolgendem Abdestillieren des Alkohols ebenfalls ein Harz.

Dieses wurde nun mit Petroläther von niederem Siedepunkt (nicht über 60° C.) bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Ein Teil des Harzes löste sich bei dieser Operation auf, nämlich das sogenannte β-Harz, während das ungelöst verbliebene als γ-Harz bezeichnet wurde. Aus dem auf diese Weise dargestellten α und β-Harz krystallisieren unter gewissen Bedingungen Körper von schwachsaurem Charakter aus, die dem entsprechend die Bezeichnung α und β-Hopfenbittersäuren erhielten.

Von diesen ist die β-Hopfenbittersäure die am längsten bekannte und auch am eingehendsten studierte. Ich erwähne hier nur die diesbezüglichen Arbeiten von: Lermer,[1]) Ott,[2]) Bungener,[3]) Seyfferth und v. Antropoff[4]) und G. Barth.[5])

Durch die Untersuchungen Barths wurde für die β-Säure die Formel $C_{25}H_{36}O_4$ festgelegt und nachgewiesen, dass diese Verbindung als Derivat eines olefinischen Terpens aufzufassen ist.

Auch über das α Harz bezw. die α-Hopfenbittersäure liegen bereits mehrere Arbeiten vor. Aus allen lassen sich die grossen Schwierigkeiten ersehen, die sich der chemischen Untersuchung auf diesem Gebiet entgegenstellen. Diese Schwierigkeiten sind hauptsächlich in der Veränderlichkeit der Substanz begründet, welche schon die Gewinnung und Isolierung ausserordentlich erschwert.

---

[1]) Dinglers polytechn. Journal Bd. 169, 186 3, S. 54.
[2]) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1880, S. 210.
[3]) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1884, S. 93.
[4]) { Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1892.
{ Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1896.
[5]) Inaug.-Dissertat. Rostock 1900.

Was das γ-Harz betrifft, so herrscht darüber noch völlige Unkenntnis; Seyffert [1]) hat daraus ebenfalls einen bei 160° C schmelzenden, in schönen goldgelben Krystallplättchen sich ausscheidenden Körper erhalten, jedoch fehlen hierüber alle weiteren chemischen Untersuchungen.

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, die bisherigen Kenntnisse über die α-Hopfenbittersäure zu erweitern; wurde das Ziel, die Konstitution dieser Verbindung aufzuklären, auch nicht vollkommen erreicht, so glaube ich doch einen Beitrag zur besseren chemischen Beurteilung des interessanten Körpers geliefert zu haben.

Ueber das α-Harz gibt Hayduck in der bereits zitierten Arbeit eine eingehende Beschreibung, wobei er unter anderem erwähnt, dass sich aus dem Harz Krystalle abscheiden, die anscheinend verschieden von der Hopfenbittersäure H. Bungeners sind.

Anknüpfend an diese Bemerkung stellten C. J. Lintner und A. Bungener [2]) aus dem möglichst gut, durch mehrmaliges Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und wiederholtes Fällen erhaltenen reinen α-Harzblei, das α-Harz dar, welches alsbald im Vakuum krystallinisch erstarrte. Schon die mikroskopische Untersuchung dieser Krystalle ergab die totale Verschiedenheit von der β-Säure. Während letztere in spiessigen, büschelförmig gruppierten prismatischen Krystallen auftritt, zeigten die Krystalle aus dem α-Harz deutlich rhomboëdrische Formen. Diese Krystalle sind trotz bester Reinigung des Ausgangsmaterials noch immer in ein Harz eingebettet, dessen Entfernung die grössten Schwierigkeiten bereitet. C. J. Lintner und A. Bungener gelang es, durch Auftragen des Krystallbreies auf Ton und Behandeln mit Petroläther die Krystalle als gelblichweisse, glitzernde Masse zu erhalten. Sowohl der von dieser Substanz ermittelte Schmelzpunkt von 56° C., als auch die durch die Elementaranalyse des Körpers erhaltenen Werte bewiesen, dass die Vermutung Hayducks, wonach hier

---

[1]) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1892, Nr. 6.

[2]) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1891, S. 357.

eine von der β-Säure verschiedene Hopfenbittersäure vorliege, richtig sei. Diese aus dem α-Harz krystallisierende Substanz wurde zunächst als α-Hopfenbittersäure bezeichnet.

H. Seyffert[1]) modifiziert die Gewinnungsweise des α-Harzes, indem er an Stelle von Äther niedrig siedenden Petroläther zur Extraktion des Hopfens bezw. des Lupulins verwendet, wobei nur α- und β-Harz in Lösung gebracht werden. Nach Abdestillieren des Petroläthers aus der Extraktionsflüssigkeit hinterbleibt eine Harzmasse, die nun mit 96proz. Alkohol behandelt wird. Die durch letzteren hervorgerufenen Ausscheidungen, grösstenteils von Pflanzenwachs herrührend, werden durch Filtration entfernt, alsdann mit alkoholischer Bleiacetatlösung das α-Harz gefällt, und aus dem erhaltenen Bleisalz nach dessen Reinigung mit Alkohol und Äther die α Säure durch Aufschlämmen in Äther und Einleiten von Schwefelwasserstoff gewonnen.

Anschliessend an seine schöne Arbeit über die β Säure hat Barth[2]) auch einige Versuche mit der α-Säure ausgeführt. Es gelang ihm nicht, die α-Säurekrystalle von dem ihnen anhaftenden Harz gänzlich zu befreien. Auch liessen die von ihm analysierten Blei- und Kupferverbindungen der α-Säure, sowie damit mit Kaliumhydroxyd ausgeführte Spaltungsversuche keine Schlüsse auf die Zusammensetzung der Säure selbst ziehen. M. Bamberger und Landsiedl[3]) geben ein etwas vom bisherigen Weg abweichendes Verfahren zur Darstellung der α-Säure an und bestätigen im Wesentlichen die von ihren Vorgängern auf diesem Gebiete gemachten Beobachtungen und Analysenresultate.

Genauere Angaben über die von den vorerwähnten Autoren erhaltenen analytischen Befunde werde ich in dem nun folgenden experimentellen Teil an passenden Stellen wiedergeben, da dadurch eine bessere Übersicht und Vergleichung der einzelnen Daten ermöglicht wird.

---

[1]) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1892, Nr. 5.
[2]) Inaug.-Dissert. Rostock 1900.
[3]) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1902, Nr. 31.

Experimenteller Teil.

Die α-Säure.

Als Ausgangsmaterial [1]) zur Darstellung der α-Säure wurde Lupulin verwendet.

Da es darauf ankam, möglichst rasch das α-Harzblei zu erhalten, ohne auf die andern Harze besondere Rücksicht zu nehmen, wurde zu Beginn der Arbeit die Extraktion des Lupulins ausschliesslich mit Äther im Soxhletschen Apparat vorgenommen und zwar solange, bis der aus dem Extraktionsmaterial ablaufende Äther nicht mehr gelb gefärbt war.

Diese ätherische Harzlösung wurde nun den Hayduckschen Angaben entsprechend behandelt; zunächst der Äther abgedunstet, das rückständige Harz mit 96proz. Alkohol in der Kälte versetzt, das darin unlösliche Wachs abfiltriert und nun mit alkoholischer Bleiacetatlösung solange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Ein Ueberschuss an Bleiacetatlösung ist tunlichst zu vermeiden, da das α-Harzblei darin nicht unerheblich löslich ist. Der so dargestellte Niederschlag ist sehr schwierig abzufiltrieren, und es wurde daher versucht, durch Centifugieren oder durch Filtration unter Druck diesem Uebelstand abzuhelfen; jedoch umsonst. Als immerhin noch am besten erwies sich, die Fällung der Bleiverbindung bei 60—70° vorzunehmen. Der hiebei entstehende Niederschlag ist körniger und setzt sich rascher ab, als der in der Kälte ausgefällte. Nach dem Absetzen wird die überstehende Flüssigkeit vor-

[1]) Für die Ueberlassung desselben gestatte ich mir an dieser Stelle Herrn Kommerzienrat Barth, in Firma Barth & Weigmann, in Lauf meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

sichtig abgegossen, der im Kolben verbliebene Niederschlag mit Alkohol versetzt, einige Zeit auf 70° erwärmt, wieder absitzen gelassen, durch ein rauhes Filter filtriert, und der Niederschlag mit heissem Alkohol ausgewaschen.

Dem so dargestellten Bleisalz haften immer noch beträchtliche Mengen von Harz an, das nur durch wiederholtes Zerlegen und Fällen der Bleiverbindung entfernt werden kann.

Zur Zersetzung wurde von Hayduck Schwefelwasserstoff angewendet. G. Barth benützte mit Vorteil Ätherschwefelsäure, erhalten durch tropfenweises Eintragen von 1 g conc. Schwefelsäure in 10 ccm. Äther unter Kühlung. Die Abscheidung des α-Harzes gestaltet sich auf diese Weise viel ökonomischer, einfacher und reinlicher als ehedem, nur möchte ich hinzusetzen, dass nach meinen Erfahrungen ein geringer Wasserzusatz zur vollständigen Ausführung der Zersetzung unbedingt nötig ist. Das bei der Operation entstehende Bleisulfat setzt sich rasch ab, die ätherische Lösung wird zwecks Entfernung von etwa vorhandener freier Schwefelsäure erst mit Wasser allein, dann mit Wasser und etwas Baryumkarbonat durchgeschüttelt und hierauf die im Scheidetrichter von der wässrigen Schicht getrennte ätherische Harzlösung filtriert. Nach dem Abdunsten des Äthers bleibt das α-Harz als dunkelbraune zähe Masse zurück. Diese wird abermals in Alkohol gelöst, heiss mit alkoholischer Bleiacetatlösung versetzt und aus dem Bleisalz das Harz wieder in der obenangegebenen Weise zurückerhalten. Das so zu wiederholtem Male, etwa fünfmal, gefällte und zerlegte Bleisalz wird nun zum Schluss mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Zu diesem Zweck wird es in Äther suspendiert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach Beendigung der Operation erhält man nach Filtration vom Schwefelblei und Verjagen des Äthers ein gelbes bis gelbbraunes Harz, das im Vacuumexsiccator alsbald Krystalle von α-Hopfenbittersäure abscheidet und bisweilen vollkommen krystallinisch erstarrt. Immer sind die entstandenen Krystalle jedoch im Harz eingebettet, stellen also nur ein mehr oder minder reines α-Hopfenbittersäure haltiges Material dar.

Physikalische Eigenschaften.

Die α-Hopfenbittersäure bildet in bis jetzt dargestellter, reinster Form schwach gelblich gefärbte kleine Rhomboëder, die für sich wegen ihrer Unlöslichkeit geschmacklos sind, in alkoholischer Lösung dagegen, wie die β-Säure einen intensiv bitteren Geschmack aufweisen. Diese haben die unangenehme Eigenschaft mit den β Säurekrystallen gemeinsam, bei längerem Verweilen an der Luft, schneller beim Erwärmen unter allmählicher Gelbfärbung vollständig zu verharzen. Der Schmelzpunkt der Kryställchen liegt nach C. J. Lintner bei 56° C unkorr. H. Seyffert [1]) gibt ihn bei 61 1/2 bis 62° C, Bamberger & Landsiedl bei 56° C. unkorr. an.

Die Säure ist leicht löslich in den meistgebrauchten organischen Lösungsmitteln wie: Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Aceton, Eisessig, Amylnitrit, Nitrobenzol und Pyridin. Von wässrigen Alkalilaugen und ebenso von Ammoniak wird sie leicht in Lösung gebracht, daher der Körper auch die Bezeichnung »Säure« erhielt. Aus diesen intensiv gelb gefärbten Lösungen wird durch Säuren, auch durch Kohlensäure die Substanz wieder ausgeschieden. Aus ihrer alkoholischen Lösung bringt ein Wasserzusatz die Säure wieder grösstenteils zur Ausfüllung in Form von hellgelben, harzigen, schmierigen Massen.

Im Vakuum kann die getrocknete α-Säure ohne Gewichtsveränderung geschmolzen werden. An der Luft verbrennt sie bei stärkerem Erhitzen mit russender Flamme unter Entwicklung von für die Hopfenharze eigentümlich erstickend riechenden Dämpfen.

Chemische Eigenschaften.

Die mit möglichst sorgfältig gereinigten Präparaten der α-Säure von C. J. Lintner & A. Bungener, G. Barth, Bam-

[1]) Briefliche Mitteilung an Prof. C. J. Lintner.

berger & Landsiedl sowie H. Seyffert[1]) ausgeführten Elementaranalysen ergaben folgende Werte:

	Lintner & Bungener		Barth		Bamberger & Landsiedl	
C . . .	67,86	69,03	68,83	69,07	68,78	68,73
H . . .	8,74	8,01	8,36	8,39	8,77	8,34

	Seyffert			
C . . .	68,79	70,60	71,31	71,10
H . . .	8,15	8,55	8,50	8,19.

Was das Molekulargewicht anbetrifft, so fand, unter Benützung der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode, Barth die Werte 578; 557.

Bamberger & Landsiedl 333; nach der Siedemethode bestimmt, berechneten Letztere das Molekulargewicht zu 312; 294; 311.

Ferner ermittelte Barth in der Annahme, in dem Körper tatsächlich eine Säure zu haben, das Molekulargewicht durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Alkali und fand die Werte 345 bezw. 357.

Nach diesen Ergebnissen der Bestimmungen wurden die Formeln C_{20}, H_{28}, O_5 und C_{20}, H_{30}, O_5 als wahrscheinlich für die α-Hopfenbittersäure aufgestellt.

Wie bereits aus ihrer Darstellung hervorgeht, bildet die α-Säure mit Bleiacetat in alkoholischer Lösung eine schön gelbgefärbte Verbindung. Um dieselbe für analytische Zwecke verwenden zu können, wurde versucht, dieselbe zu reinigen. H. Seuffert hat zuerst gezeigt, dass man die Bleiverbindung aus Eisessig in krystallisiertem Zustand erhalten kann. Später löste er das Bleisalz in heissem Eisessig und fällte es durch Zugabe von Alkohol und Abkühlen der Lösung in Form zusammengeballter Nadeln aus, während Barth vermutlich wegen zu hohen Harzgehaltes seines Ausgangsmaterials Krystalle nicht erhalten konnte.

Bamberger & Landsiedl versuchten eine Reindarstellung durch Umkrystallisieren aus Eisessig und Aceton.

[1]) Die angegebenen Analysenzahlen sind brieflichen Mitteilungen von H. Seyffert an Prof. C. J. Lintner entnommen, welche mir gütigst zur Einsicht überlassen wurden.

Der Bleigehalt der Verbindung wird von Letzteren zwischen 36,9 und 37,3 % Pb., von Barth zu 37,2 im Mittel angegeben; C. J. Lintner & H. Seyffert gelangten trotz zahlreicher Untersuchungen zu keinem konstanten Resultat.

Es wurde nun die Bleiverbindung mehrere Male aus Eisessig und Aceton umkrystallisiert, und nach jeder Umkrystallisation der Bleigehalt ermittelt. Eine 10malige Umkristallysation ergab folgende Werte:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
36,84	36,35	36,58	36,1	36,41	36,22	36,53	36,42	35,97	36,08 % Pb.

Wie aus vorliegenden Resultaten ersichtlich ist, bleibt der Wert für den Bleigehalt nie konstant, und rührt dies davon her, dass entweder keine einheitliche Verbindung vorliegt oder dieselbe bereits beim Umkrystallisieren teilweise Zersetzung erleidet.

Ebenso schwankend wie der Bleigehalt wurden durch die Elementaranalyse auch die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff befunden. So ergaben vier verschiedene Proben folgende Zahlen:

Angewandte Substanz	gefunden C O_2	gefunden H_2O	% C	% H
0,2203	0,3445	0,1042	42,65	5,5
0,3491	0,5616	0,1816	43,8	5,78
0,1994	0,3240	0,1036	44,3	5,70
0,3388	0,5508	0,1654	44,32	5,43

H. Seyffert[1]) gibt für mit ein und derselben Substanz angestellten, nur an verschiedenen Stellen des abgerutschten und gut getrockneten Körpers entnommene Proben folgende Analysenresultate an:

a) 44,45 % C und 4,63 % H
b) 46,03 % C „ 5,28 % H
c) 45,92 % C „ 4,72 % H
d) 44,44 % C und 4,71 % H
e) 46,18 % C „ 4,65 % H
f) 45,72 % C „ 4,30 % H.

Wie mit Blei, geht die α-Säure auch mit Kupfer eine salzartige Verbindung ein.

[1]) Ebenfalls aus brieflichen Mitteilungen an C. J. Lintner.

Gibt man zu der alkoholischen Lösung der α-Säure wässrige Kupferacetatlösung, so erhält man einen schmutzig grünen, flockigen, sich rasch zusammenballenden Niederschlag, der in Äther sehr leicht mit smaragdgrüner Färbung löslich ist. Aus dieser ätherischen Lösung krystallisiert beim Verdunsten im Vakuum kein Kupfersalz aus, sondern es resultiert eine grüne glasige Masse mit einem Kupfergehalt von 13,97% Cu nach G. Barth.

H. Seyffert hat Krystalle dieser Kupferverbindung beobachtet und gibt den Kupfergehalt mit 15,55 bezw. 15,33% Cu an.

Die absolut alkoholische Lösung der α-Säure erzeugt, wie Bamberger & Landsiedl fanden,[1]) mit verdünntem Eisenchlorid eine charakteristische intensiv lilarote Färbung und bei grösserer Konzentration einen braunen Niederschlag.

Aus der Lösung der Säure in Benzol wird durch Einleiten von trockenem Ammoniak eine Ammoniumverbindung in Form eines gelben flockigen Niederschlags ausgefällt, die sich leicht unter Abspaltung von Ammoniak wieder zersetzt.

Wie die β Säure, ist auch die α-Säure eine ungesättigte Verbindung und addiert ebenfalls äusserst leicht Brom. Es wurde daher versucht, das Bromprodukt rein, eventuell krystallisiert darzustellen.

Zu diesem Zweck wurde einerseits α-Säure, anderseits Brom in Eisessig gelöst und letztere Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung der α-Säure zugegeben. Bei dem nachfolgenden Eingiessen des Reaktionsgemisches in salzsäurehaltiges Wasser, resultiert ein weisser, anfangs flockiger, später harzartiger Körper, der nach Trennung von der Flüssigkeit zwecks weiterer Reinigung in Alkohol gelöst, und wiederholt mit Wasser ausgefällt wurde.

Alle Versuche, den Körper aus seinen Lösungen kyrstallisiert zu erhalten, schlugen fehl. Es wurde daher das amorphe Bromprodukt, das im Vakuumexsiccator getrocknet worden war, zur Analyse verwendet.

---

[1]) Zeitschrift für das ges. Brauwesen 1902 Nr. 31.

Der Bromgehalt desselben schwankte zwischen 41,6 bis 43 % Br.

Die Elementaranalyse ergab 39,4 % C und 5,59 % H.

Entsprechend der für die α-Säure aufgestellten Formel C_{20}, H_{30}, O_5 würde das Bromadditionsprodukt C_{20}, H_{30}, O_5, Br_2 31,3 % Br und 47 % C verlangen und bei etwaiger Aufnahme von 4 Atomen Br sich aus der Verbindung C_{20}, H_{30}, O_5, Br_4 die Werte 47,7 % Br und 35,8 % C berechnen.

Aus allen bisher angeführten Analysenresultaten Schlüsse auf die Zusammensetzung oder das Vorhandensein einer oder mehrerer doppelter Bindungen im Molekül der untersuchten Substanz ziehen zu wollen, ist vollkommen unmöglich; die sogenannte Säure und ebenso ihre Verbindungen mit Metallen und Halogenen sind so labiler Natur, dass alle Versuche, auf direktem Wege zum gewünschten Ziele zu gelangen, fehlschlugen.

So blieb nichts anderes übrig, als zu versuchen, von dem Körper auf irgend eine Weise Spaltungsprodukte zu erhalten, deren chemische Natur festzustellen, und so auf Umwegen wennmöglich Klarheit über das Ausgangsmaterial zu erlangen.

Von dieser Erwägung ausgehend wurde zunächst das Verhalten gegen Säuren näher untersucht.

α-Säure wurde sowohl auf dem Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure, als auch im Glasrohr eingeschmolzen längere Zeit unter Druck zu spalten versucht; stets ergaben sich schmierige, dunkelbraune Harzmassen.

Beim längeren Stehen mit konzentrierter Schwefelsäure, in welcher die Säure löslich ist, resultierten beim Verdünnen mit Wasser ebenfalls harzige Substanzen.

Behandlung mit verdünnter Salpetersäure führte gleichfalls zu keinem Resultat.

Verhalten gegen Alkalien.

Vorversuch: Wie bereits erwähnt, ist die α-Säure in Alkalilaugen leicht löslich unter starker Gelbfärbung der Lösung; kocht man diese Lösung längere Zeit, verdünnt hierauf mit dem doppelten Volumen Wasser und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, so entsteht eine starke Trübung in der Flüssigkeit unter gleichzeitiger Entwicklung eines stark ranzigen Fettsäuregeruches. Alsbald beobachtet man eine Verdichtung der Trübung zu öl- bezw. harzartigen Körpern.

Lässt man diese Flüssigkeit nun einen Tag unter wiederholtem Umrühren stehen, so erkennt man auf der Flüssigkeitsoberfläche eine deutliche Ausscheidung von Kryställchen, die von anhaftendem Harz mehr oder minder gelb gefärbt sind.

Ein in der gleichen Weise und unter denselben Bedingungen mit Kalilauge anstatt Natronlauge ausgeführter Versuch ergab wesentlich geringere Mengen an krystallisierbarem Material, dagegen mehr harzartige Produkte.

Während ferner mit wässriger Natronlauge und teilweise verharzter α-Säure keine oder nur geringe Mengen des Spaltungsprodukts erhalten wurden, gab bestgereinigte α-Säure mit wenig verdünnter Natronlauge ungefähr ½ Stunde gekocht beim nachfolgenden Eingiessen in die doppelte Menge angesäuerten Wassers, nach eintägigem Stehen eine bis zu 60% des Ausgangsmaterials betragende Ausbeute an krystallisierbarem Material.

Zwecks Herstellung grösserer Mengen dieses krystallinischen Körpers wurde nun folgendermassen verfahren:

Als Ausgangsmaterial wurde das aus dem α-Bleisalz durch einmalige Zersetzung mit Ätherschwefelsäure und nachfolgender wiederholter Zerlegung mit Schwefelwasserstoff gewonnene α Harz verwendet. Die zur Verwendung kommende alko-

holische Natronlauge wurde erhalten durch Vermischen von 20 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,38 mit 60 ccm 96proz. Alkohols. Nachdem dieselbe mehrere Tage stehen gelassen und hierauf filtriert worden war, entsprachen 5 ccm dieser Lösung ca. 0,5 g Na O H.

Es wurde 1 gr der vorerwähnten unreinen α-Säure mit 5 ccm der angegebenen alkoholischen Natronlauge versetzt und nach weiterem Zusatz von 25 ccm 96% Alkohol circa 2 Stunden in einem Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler auf der Aluminiumplatte gekocht. Nach beendigtem Erhitzen und Abkühlen der nun tiefdunkelbraungefärbten Flüssigkeit wurde dieselbe in etwa das dreifache Volumen mit H_2SO_4 angesäuertes Wasser unter Umrühren nach und nach eingetragen. Sogleich trat eine starke Trübung ein, die sich oft schon nach einer halben Stunde auf der Wasseroberfläche als Kryställchen, mit Harz vermischt, verdichtete. Nach eintägigem Stehenlassen wurde die Ausscheidung abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, auf Ton im Exsiccator getrocknet und hierauf gewogen. Es waren von 1 g Ausgangsmaterial 0,307 gr krystallinische Substanz erhalten worden.

In der Absicht grössere Partien α-Säure auf einmal zu verarbeiten, wurden stufenweise erst 5 gr, dann 10 gr, 15 gr und 20 gr Säure mit der dem ersten Versuch entsprechenden Menge alkoholischer Natronlauge und Alkohol erhitzt und hierauf in Wasser gegossen. Es ergab sich hierbei, dass bereits von 10 gr α-Säure aufwärts die Menge des nebenbei immer auftretenden Harzes eine prozentual viel grössere war, als bei Verwendung von nur 5 gr Ausgangsmaterial. Auch möchte ich bemerken, dass das Auskrystallisieren des Spaltungsproduktes aus dem angesäuerten Wasser oft 2—3 Tage in Anspruch nimmt, und die Filtrate manchmal noch nach 8 Tagen fast vollständig reine Krystallaggregate abscheiden und man daher gut tut, diese Filtrate einige Zeit aufzubewahren.

Die Ausbeute am krystallisierbaren Material betrug im Durchschnitt circa 30% der angewandten α-Säure und hängt natürlich von dem Gehalt des α-Harzes an α-Säure ab.

Da die Möglichkeit vorliegt, auch aus dem α-Bleisalz das

Spaltungsprodukt direkt zu gewinnen, wurden 6 gr feinpulverisiertes Bleisalz mit 200 ccm Alkohol und 30 ccm der allgemein zur Spaltung verwendeten alkoholischen Natronlauge versetzt und zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die gesamte trübe Flüssigkeit wurde hierauf in 1/2 Liter Wasser unter Umrühren eingegossen, wobei sofort eine gelbe flockige Ausscheidung entstand, die sich beim Ansäuren der Flüssigkeit mit Schwefelsäure in einen gelblich weissen Niederschlag verwandelte. Nach eintägigem Stehenlassen wurde abfiltriert, der Filterrückstand mit Wasser ausgewaschen, auf Thon getrocknet und daraus das Spaltungsprodukt durch Behandeln mit Äther von dem im Niederschlag enthaltenen Bleisulfat getrennt.

Aus der resultierenden ätherischen Lösung wurde allerdings der gesuchte Körper erhalten, jedoch mit sehr viel Harz als Nebenprodukt, so dass sich die Ausbeute an krystallisierbarem Material zu nicht ganz 2 1% berechnete.

Das nun auf die eine oder andere Weise mit Natronlauge aus der α-Säure erhaltene Produkt, stellt eine gelb bis braungefärbte, krümlige bis harzige Masse dar.

Um daraus das krystallisierte Spaltungsprodukt rein zu erhalten, behandelt man dieselbe mit bis 60° siedendem Petroläther im Wasserbad am Rückflusskühler. Nach ca. 3/4 Stunden andauerndem Kochen wird sogleich rasch von womöglich im Kolben zurückzuhaltendem Harz filtriert, welch letzteres noch 2 mal mit Petroläther in derselben Weise ausgekocht wird.

Aus diesen Petrolätherauszügen krystallisiert bei langsamerem oder schnellerem Abkühlen alsbald ein Körper in kleinen Nadeln oder in warzenförmigen Krystallaggregaten aus, der nach dem Abfiltrieren mit Petroläther nachgewaschen und je nach der Gelbfärbung noch 2 bis 3 mal aus Petroläther umkrystallisiert werden muss.

Aus den von diesen Krystallisationen erhaltenen Filtraten kann durch Abdestillieren des Petroläthers noch etwa darin enthaltenes Material auskrystallisiert werden, jedoch ist die darin enthaltene Menge des Spaltungsproduktes infolge seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Petroläther meist sehr gering.

Auch aus Äther kann die Krystallisation vorgenommen werden, wodurch zwar viel grössere bis 1 cm lange Krystallnadeln erhalten werden, jedoch ist es viel schwieriger rein weisses Material zu erhalten, indem sich die Ränder der rein weissen Krystalle fast momentan braun färben, sobald der Äther abdunstet.

Physikalische Eigenschaften dieses Spaltungsprodukts.

Der so dargestellte Körper krystallisiert in vollkommen farblosen, tafelförmigen, meist verfilzten, lang gestreckten Krystallen mit deutlich einspringendem Winkel.

Der Schmelzpunkt liegt bei 92,5° C (unkorr.). Zum Unterschied von allen bisher aus dem Hopfenharz dargestellten Substanzen zeigt diese auch bei monatelangem Liegen an der Luft nicht die unangenehme Eigenschaft des Verharzens, nur macht sich alsdann ohne Änderungen von Form und Farbe ein eigentümlicher ranziger Fettsäuregeruch bemerkbar. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt der Körper nach vorhergehendem Schmelzen unter Entwicklung von erstickendriechenden Dämpfen, wie solche auch bei der Verbrennung des Hopfenharzes entstehen. Was die Löslichkeit betrifft, so sind für die Substanz Eisessig, Aceton, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Pyridin, Amylnitrit und Schwefelkohlenstoff gute Lösungsmittel, in Petroläther dagegen ist sie verhältnismässig schwer löslich. In Wasser ist die Löslichkeit gering, doch immerhin nicht unbedeutend.

Aus den alkoholischen Lösungen wird der Körper durch Zugabe von Wasser wieder krystallinisch ausgeschieden.

Natronlauge, Sodalösung und wässriges Ammoniak lösen das Spaltungsprodukt sehr rasch auf, das aus der Lösung durch Zusatz von Säuren wieder unverändert zurückerhalten werden kann.

Die alkoholische Lösung des Körpers besitzt den intensiv bitteren Geschmack, wie er den Hopfenbitterstoffen selbst eigen ist, während die wässrige Lösung schwach herb schmeckt.

Chemische Eigenschaften.

Formel. Die Elementaranalyse des Körpers ergab folgende Werte:

Angewandte Substanz	gefunden CO_2	gefunden H_2O	% C	% H
0,1167	0,2898	0,0920	67,73	8,74
0,1201	0,2983	0,0964	67,74	8,92
0,1541	0,3812	0,1206	67,46	8,69.
0,1846	0,4594	0,1424	67,87	8,57
0,1649	0,4096	0,1302	67,74	8,77

Mittel gefunden: C 67,7, H 8,74.

Zur Ermittlung der Molekulargrösse wurden sowohl die chemischen als auch die physikalischen Methoden angewandt. Von letzterem kamen einerseits die Bestimmung der Siedepunktsveränderung nach der Methode von Landsberger, anderseits die Messung der Erniedrigung der Erstarrungstemperatur von Lösungen nach Beckmann zur Anwendung.

Nach der mit Benzol als Lösungsmittel ausgeführten Siedemethode ergab sich für das Molekulargewicht nachstehender Wert:

Angewandte Substanz	Benzol	Erhöhung	Konstante	Mol.-Gew.
0,2958	11,80	0,250	31,1	311

Aus den nach Beckmann unternommenen Bestimmungen des Gefrierpunkts von Lösungen des Körpers in Benzol, mit der Konstante 50,0, berechneten sich folgende Zahlen:

Angewandte Substanz	Benzol	Depression	Mol.-Gew.
0,2212	28,9605	0,150	257
0,3532	20,8443	0,275	311
0,2512	21,9502	0,185	312

Da die vorliegende Substanz, wie später noch bewiesen werden wird, eine wahre Säure ist, so wurde der gewöhnliche Weg zur Ermittelung des Molekulargewichts durch Analyse des Salzes der Säure benützt.

Zunächst ausgeführte Titrationen der Säure in alkoholischer Lösung mit wässriger $\frac{n}{10}$ Kalilauge, unter Benützung von Phenylphtaleïn als Indikator, ergaben die Werte 263 und 266.

Des weiteren berechnete sich aus dem Nickelgehalt des analysierten Nickelsalzes die Zahl 269 und aus dem Silbersalz die Werte 270; 267,5; 269 und 269,4 für das Molekulargewicht der untersuchten Substanz.

Bei Vergleichung der einerseits auf physikalischem, anderseits auf chemischen Wege erhaltenen Werte für das Molekulargewicht, ergeben sich für die Bestimmungen nach der ersten Methode weit höhere Resultate. Diese sind jedoch bedingt durch das Eintreten der sogenannten Association von hydroxylhaltigen Substanzen in sauerstofffreien Lösungsmitteln, sodass in konzentrierteren Lösungen immer ein höheres, oft das doppelte Molekulargewicht gefunden wird.

Was nun die Zusammensetzung des Spaltungsproduktes betrifft, so muss auf Grund der Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen die Formel $C_{15}H_{24}O_4$ angenommen werden.

Dieselbe verlangt 67,2% C, 8,94% H und M = 268. Gefunden wurde im Mittel:

67,7% C, 8,74% H und M = 268,8.

Nachdem die empirische Formel der Substanz hiemit festgelegt sein dürfte, befasst sich der nun folgende Teil der Arbeit mit der Ermittlung der Konstitutionsformel dieses interessanten Spaltungsprodukts.

Nachweis einer Carboxylgruppe.

Durch Salzbildung: Wie bereits bei der Molekulargewichtsbestimmung des Körpers erwähnt wurde, bildet derselbe Salze, von denen verschiedene zur Darstellung gelangten.

Das Silbersalz wurde erhalten, indem man die Substanz in wenig Alkohol löste, und hierauf mit verdünnter Alkalilauge genau neutralisierte. Nachdem dann die Lösung mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt worden war, wurde wässrige Silbernitratlösung zugesetzt. Es entsteht hierdurch sofort ein weisser, flockiger Niederschlag; derselbe wird abfiltriert, mit Wasser kurz gewaschen und nun zur Darstellung des krystallisierten Silbersalzes in Alkohol gelöst. Zu dieser alkoholischen Lösung gibt man Wasser bis zur beginnenden Trübung. Alsbald beginnt das Silbersalz sich in schönen, körnigen, farblosen Krystallen auszuscheiden. Nach einigem Stehen wird der krystallinische Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und schliesslich bei 105° getrocknet.

Noch rascher erhält man dieses krystallisierte Silbersalz dadurch, dass man zu einer alkoholischen Lösung der Säure alkoholisch-wässrige Silbernitratlösung zusetzt. Nach einigem Stehen oder nach eventueller vorsichtiger Zugabe von Wasser bis zum Eintritt einer Trübung der Lösung, scheidet sich ebenfalls das Silbersalz in wohlausgebildeten Krystallen ab. Dieses Salz ist gegen Licht und Luft sehr beständig. Der Silbergehalt wurde zu 28,72% Ag gefunden und stimmt also vollkommen befriedigend überein mit dem für die Silberverbindung nach der aufgestellten Formel Ag $C_{15}H_{23}O_4$ berechneten Wert von 28,80% Ag.

Ganz in gleicher Weise wie das Silbersalz wurden auch noch die Nickel-, Kupfer- und Calcium-Salze krystallinisch durch Umsetzen der Säure bezw. deren Alkali-

verbindung mit den betreffenden Metallacetaten in alkoholischer Lösung dargestellt und der Metallgehalt dieser Salze analytisch bestimmt.

Das Nickelsalz, von schön hellgrüner Farbe, ergab einen Nickelgehalt von 12,5 % Ni O, welcher Wert mit dem theoretisch berechneten Nickelgehalt der Verbindung Ni $(O_4 H_{23} C_{15})_2$ zu 12,5 % NiO genau übereinstimmt.

Das Kupfersalz von hellblauer Färbung hatte einen Kupfergehalt von 12,6 % berechnet auf Cu O; für die Formel Cu $(C_{15}H_{23}O_4)_2$ zu 13,2 % berechnet.

Das Calciumsalz, das in kleinen, weissen, sandigen Krystallen sich aus der wässrigalkoholischen Lösung ausscheidet, wies einen Gehalt von 10,05 % Ca O auf, welcher Wert ebenfalls dem mit 9,75 % Ca O berechneten sehr nahe kommt.

Alle diese Metallsalze sind in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol. Die Alkalisalze, die alle im Wasser löslich sind, bilden sich bei der Titration der alkoholischen Lösung mit den entsprechenden Hydroxyden. Auch mit kohlensauren Alkalien findet Salzbildung statt. So löst sich der Körper langsam in einer wässrigen Sodalösung auf; Erwärmen beschleunigt die Umsetzung.

Aus all den Salzen wird die Säure leicht durch andere Säuren abgeschieden, dies bewirken bereits auch schwache Säuren, ja selbst Kohlensäure vermag nach längerem Einleiten eine teilweise Ausscheidung der Säure herbeizuführen.

Des weiteren mit einer 1 %igen alkoholischen Lösung der Säure ausgeführte Reaktionen ergaben Folgendes:

Alkoholische Bleiacetatlösung erzeugte keinen Niederschlag, auch beim Verdünnen mit Wasser erfolgte keine Ausscheidung. In gleicher Weise verhielt sich die Lösung auch gegen Uranacetat, Quecksilberacetat und Ammoniumolybdänat. Mit Mangansulfat versetzt, resultierte eine Trübung und bei Verdünnung durch Wasser ein weisser Niederschlag. Wässrige Eisenchloridlösung erzeugt, selbst in sehr geringen Mengen sofort eine ziegelrote, charakteristische Färbung, welche beim

Verdünnen mit Wasser verschwindet, wodurch gleichzeitig ein braunroter flockiger Niederschlag entsteht, der in heissem Wasser löslich ist, beim Erkalten aber wieder ausfällt.

Kryoskopisches Verhalten: Ein qualitativer Beweis für das Vorhandensein von Carboxylgruppen in dem zu untersuchenden Körper ist die bei der Molekulargewichtsbestimmung nach dem kryoskopischen Verfahren aufgetretene Erscheinung der Assoziation, welche spezifisch ist für Lösungen von Karbonsäuren in indifferenten Lösungsmitteln.

Elektrische Leitfähigkeit:[1]) Einen wichtigen Anhalt zur quantitativen Bestimmung von Carboxylgruppen in einem Körper bietet die Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit des Natriumsalzes der betreffenden Verbindung.

Es wurde daher auch in diesem Falle dieses Verfahren anzuwenden versucht zur Basizitätsbestimmung der vorliegenden Säure.

Hier ist es notwendig, die Leitfähigkeit der Substanz in verschiedenen Verdünnungen, nämlich von 32 und 1024 Litern zu untersuchen. Der Unterschied zwischen diesen beiden ermittelten Leitfähigkeiten beträgt nämlich im Mittel:

für	einbasische Säuren	10,4
„	zweibasische „	19,0
„	dreibasische „	30,2

Die Anordnung der verwendeten Messungsapparate geschah nach der Kirchhof'schen Modifikation der Wheatstone'schen Brücke unter Anwendung eines Telephons zur Einstellung des Widerstandsverhältnisses. Die Berechnung der Messungen erfolgte nach der Formel:

$$u = k_m \frac{a \cdot v}{b \cdot w}$$

worin u die molekulare Leitfähigkeit,

a die eine,

b die andere Drahtlänge der Messbrücke bis zur Kontaktschneide,

[1]) Die Ausführung dieser Bestimmungen ist mir durch das Entgegenkommen des Herrn Prof. Dr. Muthmann ermöglicht worden, wofür ich mir an dieser Stelle den besten Dank auszusprechen gestatte.

v die Verdünnung des Elektrolyten in Litern,
w der eingeschaltete Vergleichswiderstand,
k_m die Widerstandskapazität des Messgefässes, bezogen auf die molekulare Leitfähigkeit, bedeutet.

Dieser Faktor k_m wird ermittelt unter Benützung einer $\frac{n}{50}$ Chlorkaliumlösung, deren molekulare Leitfähigkeit bekannt ist.

Zur Ausführung der Messungen der Leitfähigkeit des Natriumsalzes der zu untersuchenden Säure wurde dieselbe zunächst in reinster aus metallischem Natrium dargestellter Natronlauge von genau bekanntem Titer gelöst. Nach erfolgter Neutralisation, wozu als Indikator Phenolphtalein verwendet wurde, erfolgte die Zugabe von Wasser bis zu der für diese Versuchsmethode empirisch festgestellten Verdünnung entsprechend einer $\frac{n}{32}$ Natronlauge. Mit dieser so dargestellten Lösung des Natriumsalzes wurde nun die Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit bei den verschiedenen von Ostwald festgelegten Konzentrationen des Elektrolyten vorgenommen, wobei die Versuchstemperatur stets 25° betrug und folgende Zahlen erhalten wurden:

Verdünnung v	Vergleichs-Widerstand w	Abgelesen. Widerstand a	Leitfähigkeit λ
32	100	657,5	59,33
64	100	501,8	62,31
128	100	343,0	64,67
256	100	208,0	65,06
512	1000	576,0	67,33
1024	1000	427,5	74,00.

Aus den vorstehenden Messungsresultaten würde die zwischen der Verdünnung 32 und 1024 bestehende Differenz in der Leitfähigkeit 15,33 betragen. Dieser Wert würde so ziemlich die Mitte einnehmen zwischen dem Betrag von 10,4 für die Differenz der Leitfähigkeit einer einbasischen und von 19,0 für eine zweibasische Säure. Bei Vorliegen einer einbasischen Säure müsste λ für eine Verdünnung von 1024 in diesem Falle 59,33 und 10,4 = 69,73 sein statt 74,0. Die Basizität ist also durch die erhaltene Differenz der Leitfähigkeit nicht sicher gestellt.

Betrachten wir jedoch die zwischen 32 und 1024 liegenden Ergebnisse für die Leitfähigkeit, so finden wir eine allmähliche Steigerung des Wertes für λ um durchschnittlich 2 Einheiten. Würden wir statt der grossen Differenz von 67,33 auf 74 nur ebenfalls eine Erhöhung von λ um 2 eintreten lassen, so würde der Wert 69,33 resultieren, der dem theoret. Wert von 69,73 sehr nahe kommt und wodurch mit Sicherheit das Vorliegen einer einbasischen Säure konstatiert wäre.

Dieses plötzliche Ansteigen des Wertes für λ erklärt sich nur durch bei dieser Verdünnung bereits beginnende Hydrolyse des Natriumsalzes der Säure, welche Annahme durch nachstehende Versuchsresultate bestätigt wurde:

v	w	a	λ
32	100	659	59,85
64	100	503	62,68
128	100	343	64,67
256	100	213	67,05
512	1000	587,5	70,58
1024	1000	440	77,87
2048	1000	316	91,56
4096	11000	740	112,84.

Von den Verdünnungen 512 bis 4096 beginnen die Differenzen zwischen den einzelnen Werten für λ immer grösser zu werden und nähern sich den für NaOH entsprechenden Zahlen. Dies ist die Folge der hydrolytischen Dissoziation, wodurch die Salze schwacher Säuren bei starker Verdünnung einerseits in die nichtdissozierte, also nicht sauer reagierende Säure, anderseits in die stark dissozierten Basen zerfallen, welch letztere dann die grössere Leitfähigkeit bedingen.

Die vorliegende Säure ist den Versuchsergebnissen nach als eine sehr schwache einbasische Säure anzusprechen.

Esterbildung: Da der Carboxylgruppe die Fähigkeit zukommt mit Alkoholen unter Wasseraustritt die sogenannten Ester zu bilden, so wurde dies auch in diesem Falle zu erreichen versucht.

Zur Estrifizierung mit Alkohol und Schwefelsäure wurde die Säure in der 6fachen Menge absoluten Alkohols gelöst, einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und hierauf eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Das nach dieser Zeit erhaltene gelbbraun gefärbte Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und die nun trübe Flüssigkeit ausgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers aus dem Ätherauszug krystallisierte ein Körper aus, der durch Umkrystallisieren aus Petroläther in weissen Kryställchen erhalten wurde.

Aus dem Schmelzpunkt und der sauren Reaktion des gewonnenen Produkts ergab sich dessen Identität mit dem Ausgangsmaterial.

Ein weiterer Versuch, den Ester aus dem Silbersalz der Säure und Jodalkyl darzustellen, führte ebenfalls wieder zur unveränderten Säure.

Nachweis einer doppelten Bindung.

Zum qualitativen Nachweis von ungesättigten Verbindungen wurde das von A. v. Baeyer vorgeschlagene Permanganat in alkalischer Lösung auch in diesem Falle mit Erfolg angewendet.

Hiezu wurde etwas Substanz in verdünnter Sodalösung gelöst und hierauf mit Permanganatlösung in der Kälte tropfenweise versetzt, wodurch sofortiger Farbenumschlag unter Abscheidung von Braunstein eintrat.

Aber auch dadurch, dass die Substanz ungemein leicht Brom bzw. Jod aufnimmt, gab sie sich als ungesättigte Karbonsäure zu erkennen.

Um nun die Art und Zahl der mehrfachen Bindungen zu ermitteln, wurde zunächst daran gegangen, das Bromadditionsprodukt rein darzustellen und aus deren Bromgehalt die Bindungen näher zu charakterisieren.

Bromierung. Zu diesem Zweck wurde die Substanz in Eisessig gelöst und eine Lösung von Brom in Eisessig langsam in der Kälte eingetragen. Die Bromaufnahme wurde als beendet angenommen, sobald eine bleibende Gelbfärbung des Reaktionsgemisches auftrat. Zur Abscheidung des Bromprodukts wurde die Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser eingetragen. Die dabei entstehende Trübung verstärkt sich rasch durch kräftiges Durchrühren der Flüssigkeit und ballt sich nach und nach zu einem gelben klebrigen Niederschlag zusammen, der nach einiger Zeit abfiltriert und ausgewaschen wird.

Zur weiteren Reinigung wurde dieses Produkt in Alkohol gelöst und nochmals durch angesäuertes Wasser ausgefällt.

Alle Versuche, diesen bromhaltigen Körper aus einem Lösungsmittel in krystallisierter Form zu erhalten, war vergeblich. Um nun wenigstens annähernd den Bromgehalt zu

erfahren, wurde die zähe, schwach gelb gefärbte Masse zwecks Trocknung zunächst auf Ton gestrichen und alsdann im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Der Körper behielt jedoch seine harzige Natur bei und färbte sich nach und nach unter Bromabgabe immer dunkler; war also zur Analyse völlig unbrauchbar geworden.

Ebenso führte auch die Einwirkung von trocknen Bromdämpfen auf die feste Substanz zu keinem analysierbaren Produkt.

Bromierungsversuche, in ätherischer Lösung vorgenommen, ergaben nach dem Verdunsten des Äthers ein dunkelbraunes schmieriges Harz, das an der Luft starke Nebel, herrührend von Bromwasserstoff, entwickelte.

Auch in wässriger Lösung wurde die Bromierung des Körpers versucht. Hiezu wurde er in verdünnter Natronlauge gelöst und tropfenweise mit wässriger Bromlösung versetzt. Man beobachtet eine allmählich dunkler werdende Gelbfärbung, die plötzlich bei Zugabe von weiterem Bromwasser verschwindet; weitere Bromwassermengen verursachen eine Trübung unter Auftreten eines intensiven Geruchs nach Bromoform. Alsbald scheidet sich ein gelblichweisser Niederschlag aus, der nach wiederholter Ausfällung, zur weiteren Reinigung, ebenfalls kein krystallisierbares Material ergab.

In petrolätherischer Lösung unter Kühlung mit Eis bromiert, trat starke Bromwasserstoffentwicklung auf, und resultierte nach dem Verjagen des Petroläthers kein krystallisiertes Produkt.

Da es nicht ausgeschlossen schien, dass Luft und Feuchtigkeit die Entstehung eines reinen Bromprodukts verhindern könnten, wurde auch ein Bromierungsversuch unter Luftabschluss ausgeführt. Es wurde zu diesem Zweck in eine Lösung der Säure in Chloroform unter Kühlung getrocknetes Kohlendioxyd, das mit Bromdämpfen vermischt war, bis zur bleibenden Gelbfärbung eingeleitet. Nach Entfernung des Chloroforms im Vacuumexsiccator, führte auch dieser Versuch zu keinem krystallisierten Produkt, sondern nur zu harzigen Substanzen.

Da es also infolge der Unmöglichkeit der Reindarstellung des Bromadditionsproduktes ausgeschlossen war, auf gewichtsanalytischem Wege die absorbierte Brommenge festzustellen, so wurde dies nun auf massanalytische Weise zu erreichen versucht.

Die mit dem Körper und einer verdünnten wässrigen Bromlösung ausgeführten Titrationen ergaben Werte, die untereinander sehr weit (von 45,5 bis 49,58 % Br) differierten.

Jodanlagerung: Weit grössere Verwendung als das Brom findet das Jod zur Bestimmung von ungesättigten Bindungen auf massanalytischem Wege.

Die von Hübl hauptsächlich für Fette und Harze eingeführte Bestimmungsmethode des addierten Jod wurde auch auf die vorliegende ungesättigte Säure angewendet und ergab nachstehende Zahlen:

Angewandte Substanz	Jod	Jodzahl	% Jod	Einwirkungsdauer
0,2011	0,1860	92,5	48,05	15 Minuten
9,2024	0,2038	100,6	50,17	1 Stunde

Nach der für die Säure aufgestellten Formel würde sich bei Anlagerung von 2 Atomen Jod die Prozentzahl 48,66, bei Anlagerung von 4 Atomen die Prozentzahl 64,9 berechnen.

Die erhaltenen Versuchsresultate weisen auf die für 2 Atome Jod berechnete Prozentzahl hin; die Säure enthält demnach eine doppelte Bindung.

Als Parallelversuch mit der Hübl'schen Bestimmung der Jodaufnahme von ungesättigten Verbindungen wurde auch die von Hanus in neuerer Zeit vorgeschlagene Jodzahlbestimmung mit dem Körper ausgeführt. Während erstere Methode Jodquecksilberchloridlösung in alkoholischer Lösung benützt, findet in der zuletzt erwähnten Bestimmungsart Jodmonobromid in Eisessig gelöst Verwendung. Die Ergebnisse hiemit waren folgend:

Einwirkungsdauer	Angewandte Substanz	Jod	Jodzahl	% Jod
30 Minuten	0,1412	0,0805	57,0	36,3
20 „	0,3031	0,1585	52,3	34,4
20 „	0,1475	0,0817	55,4	35,7

Wie ersichtlich ist, stimmen die gefundenen Prozente Jod unter einander ziemlich gut überein, weichen jedoch gewaltig ab von den nach der Hübl'schen Methode erhaltenen Werten.

Auf die Formel umgerechnet würde sich der Eintritt von nur einem Atom Jod ergeben, was jedoch bei Auflösung einer doppelten Bindung niemals der Fall sein kann.

Es hat also möglicherweise infolge des sauren Lösungsmittels eine Substitution stattgefunden. Ich erwähnte diesen letzten Versuch hauptsächlich deshalb, weil die Hanus'sche Jodzahlbestimmung nach eigener Erfahrung im allgemeinen sehr gute Übereinstimmung mit den nach der Hübl'schen Methode erhaltenen Jodzahlen in der Analyse der Fette, Harze und ätherischen Öle ergibt, jedoch wie aus dem bei diesem Körper erhaltenen Resultaten ersichtlich ist, anscheinend doch allgemeiner Anwendung zur Ermittlung von doppelten Bindungen nicht befähigt ist.

Anlagerung von Halogenwasserstoff: Das Verhalten von manchen ungesättigten Verbindungen unter gewissen Bedingungen Halogenwasserstoff zu addieren, gab den Anlass, auch bei dieser Substanz eine derartige Anlagerung zu versuchen.

In eine, durch Eis gekühlte circa 2% Lösung der Säure in absolutem Alkohol wurde reiner, getrockneter Chlorwasserstoff langsam eingeleitet. Es trat rasche Absorption des Gases ein und nach circa 5 Minuten langem Einleiten nahm die Lösung eine grüne Färbung an, die sich durch weitere Zufuhr von Salzsäuregas alsbald in eine tief indigoblaue umwandelte. Die Behandlung mit Chlorwasserstoff, die im Ganzen ca. 10 Minuten gewährt hatte, wurde nun unterbrochen und das Reaktiongemisch 3 Stunden verschlossen im Eisschrank stehen gelassen. Bei dem nach dieser Zeit erfolgten Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser entstand sogleich eine schwach rotgefärbte, flockige Ausscheidung. Mit Äther ausgeschüttelt, verschwand der Niederschlag unter Entstehung einer tiefdunkelroten ätherischen Lösung aus der nach dem Verdunsten des Äthers teilweise nadelförmige Krystalle, teilweise ein rubinrotes Öl resultierte. Durch Behandlung dieses Gemisches mit Petroläther, in welchem das Öl leicht löslich

ist, die Krystalle dagegen schwer, gelang eine vollständige Trennung der Kryställchen vom Öl, so dass dieselben nach mehrmaligem Auswaschen mit Petroläther und Trocknen rein weiss erhalten wurden.

Eine qualitative Probe ergab Halogengehalt der Krystalle. Der Schmelzpunkt lag bei 121°.

Die quantitative Chlorbestimmung ergab nachstehendes Resultat.

Angewendete Substanz	Chlorsilber	% Cl
0,1831	0,0868	11,60.

Für das Additionsprodukt $C_{15}H_{25}O_4Cl$ berechnet sich der Chlorgehalt zu 11,65% Chlor.

In dem entsprechenden Säurechlorid $C_{15}H_{23}O_3Cl$ würde der Chlorgehalt 12,41% betragen müssen.

Die Entstehung des Letzteren ist übrigens auf diesem Darstellungswege nicht leicht möglich, da sich Säurechloride mit dem vorhandenen Alkohol zu Ester umsetzen würden. Es könnte jedoch ein Salzsäureanlagerungsprodukt des Esters unter Umständen entstanden sein.

Dass auch kein derartiger chlorierter Ester hier vorliegt, beweist die in alkoholischer Lösung des Körpers vorhandene saure Reaktion gegen alkalische Phenolphtaleïnlösung sowie der gefundene Chlorgehalt, der bei einem derartigen Ester von der Formel $C_{15}H_{24}O_4Cl\,C_2H_5$ 10,5% Cl betragen müsste.

Die erhaltenen Krystalle sind also dementsprechend als das Anlagerungsprodukt von 1 Molekül Chlorwasserstoff an die doppelte Bindung des Körpers zu betrachten.

Die petrolätherische Lösung des bei der Behandlung mit Salzsäuregas nebenbei entstandenen roten Öles scheidet beim Verdunsten des Petroläthers noch kleine Mengen von Kryställchen ab.

Das Öl selbst, das ebenfalls chlorhaltig ist, ist schwerer als Wasser und darin nicht löslich; Alkohol und Äther lösen es dagegen leicht mit blutroter Färbung auf. Beim Erhitzen spaltet das Öl erst bei höherer Temperatur über 100° Salzsäure ab. Leider waren die Mengen des dargestellten Öles zu gering, um weitere Versuche damit ausführen zu können.

Interessant sind auch die bei diesem Versuch auftretenden Farbenänderungen der Lösungen, die übrigens bei allen Additionsvorgängen mehr oder minder deutlich auftreten und ebenfalls die schon längst allgemein aufgestellte Behauptung bestärken, dass zwischen der Farbe organischer Verbindungen und ihrer doppelten Bindungen ein Zusammenhang bestehen muss.

Addition von Wasserstoff: Die Reduktion bezw. die Anlagerung von Wasserstoff an die ungesättigte Säure wurde ebenfalls versucht.

Hiezu wurde eine Lösung der Säure in Eisessig mit Zinkstaub versetzt und drei Tage bei 40° C sich selbst überlassen. Hierauf wurde das ungelöste Zink abfiltriert und das Filtrat in Wasser gegossen. Es entstand sogleich eine starke gelblichweisse flockige Ausscheidung, die sich durch ihren Aschengehalt als Zinkverbindung entpuppte. Die daraus durch verdünnte Schwefelsäure erhaltene freie Säure, zeigte sich durch ihren Schmelzpunkt und durch die Krystallisation als identisch mit dem Ausgangsmaterial.

Nach Semmler[1]) kann man von einer ungesättigten Verbindung zur gesättigten gelangen unter Vermittlung des Chlorwasserstoffadditionsprodukts. Sucht man im allgemeinen das Chlorid zu reduzieren mit Natrium und Alkohol, so wird einfach wieder Salzsäure entzogen unter Rückbildung des ungesättigten Körpers. Kühlt man dagegen während der Reduktion stark ab, so findet diese Abspaltung nicht statt, sondern das Chlor wird quantitativ durch Wasserstoff ersetzt.

Bei Vornahme dieses Versuchs, ergab das Salzsäureadditionsprodukt eine völlig verharzte, dunkelbraune, zu weiteren Untersuchungen unbrauchbare Masse.

---

[1]) Berichte d. chem. Ges. 1903 pag. 1036

Nachweis einer Karbonyl- bezw. Keton-Gruppe.

Das Verhalten des Spaltungsproduktes gegen Fehling'sche Lösung und gegen Phenylhydrazin ergab mit Sicherheit das Vorhandensein der Karbonylgruppe. Mit Fehling'scher Lösung einige Zeit gekocht, resultierte eine schwache, jedoch immerhin merkliche Reduktion der Kupferlösung.

Weit beweisender für das Vorliegen einer karbonylhaltigen Substanz war die Darstellung von Phenylhydrazonen aus dem Körper.

Nach verschiedenen Versuchen, mit Phenylhydrazin eine krystallisierte Verbindung zu erhalten, gelang endlich die Darstellung derselben auf nachstehendem, einfachem Wege.

Eine abgewogene Menge des Spaltungsproduktes wurde in wenig 96proz. Alkohol gelöst, mit dem doppelten Gewicht an Phenylhydrazin versetzt und hierauf 2 bis 3 Tage bei 40° sich selbst überlassen. Es schied sich nach dieser Zeit ein gelber krystallischer Niederschlag ab, der jedoch quantitativ sehr gering und schwer zu reinigen war.

Weit rascher gelangt man zu der krystallisierten Verbindung, wenn man die alkoholische Lösung der Substanz und des Phenylhydrazins 10 Minuten im Wasserbad erwärmt, und nach erfolgter Abkühlung Wasser bis zur beginnenden Trübung zusetzt. Alsbald beginnt aus dieser Lösung die Ausscheidung eines deutlich krystallinischen Niederschlags, der rasch an Quantität zunimmt. Bereits nach ca. 2 Stunden ist die Hauptmenge des Phenylhydrazons ausgeschieden. Der Niederschlag wird nun auf das Filter gebracht, mit Wasser etwas gewaschen und hierauf zur Umkrystallisation in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser wieder zur Auskrystallisation gebracht. Nach so vorgenommener 2 bis 3 maliger Umkrystallisation sind die Krystalle vollkommen geruchlos und von schwach gelber Färbung; ihr Schmelzpunkt liegt bei 158°.

Die quantitative Bestimmung der Karbonylgruppe in dem dargestellten Reaktionsprodukt geschah nun durch Ermittlung der angelagerten Hydrazinreste bezw. durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes des vorliegenden Hydrazons.

Hievon ausgeführte Analysen ergaben folgende Werte:

Angewandte Substanz	t°	b mm	ccm N gefunden	% N
0,1402	18°	726	10,6	8,17
0,2522	18°	725	19,0	8,20

Theoretisch berechnet ergibt sich für das Hydrazon von der Formel $C_{15}H_{24}O_3N$ — HN — C_6H_5 der Stickstoffgehalt zu 7,82%, für ein Osazon wäre der Prozentgehalt an Stickstoff 12,5.

Elementaranalysen des Hydrazons führten zu nachstehenden Zahlen:

Angewandte Substanz	gef. CO_2	gef. H_2O	% C	% H
0,1940	0,1360	0,0158	70,11	8,16
0,1464	0,1026	0,0118	70,10	8,06

Aus der Formel des Hydrazons berechnet ergibt sich

C = 70,3% H = 8,38%.

Diese Verbindung gibt auch die zum qualitativen Nachweis sowohl für Säurehydrazid als auch für Hydrazone verwendete, sogenannte Bülow'sche Reaktion.

Versetzt man nämlich die Lösung des Hydrazons in conc. Schwefelsäure mit einer Spur eines Oxydationsmittels z. B. Eisenchlorid, so entsteht sofort eine intensive Blaufärbung, die bei Wasserzusatz rasch wieder verschwindet.

Diese charakteristische Reaktion auf das Vorhandensein des Hydrazinrestes wurde angewendet, um zu ermitteln, ob tatsächlich ein Hydrazon und nicht etwa ein Hydrazid vorliegt.

Zu diesem Zweck wurde die fragliche Substanz unter Erwärmen in Kalilauge bezw. wässrigem Ammoniak gelöst und die erkaltete Lösung mit Essigsäure angesäuert. Alsbald erfolgte eine gelbliche harzige Ausscheidung, die die oben erwähnte Bülow'sche Reaktion wieder ergab, demnach noch den Hydrazinrest enthielt.

Bei Vorliegen eines Hydrazids wäre zu erwarten, dass bei der angegebenen Behandlung eine Abspaltung von freier Säure stattgefunden hätte, welche die angeführte Farbreaktion nicht ergibt.

Die aus Phenylhydrazin und dem Spaltungsprodukt der α-Säure dargestellte Verbindung ist demnach ein Phenylhydrazon und hiedurch das Vorhandensein einer Karbonylgruppe in der ungesättigten Säure bewiesen.

Diese Karbonylgruppe kann jedoch in zwei verschiedenen Verbindungsformen, als Aldehyd oder als Keton im Molekül enthalten sein.

Die für die Aldehydgruppe charakteristischen Reaktionen ergab die Substanz nicht.

So wurde von dem Spaltungsprodukt weder ammoniakalische Silberlösung reduziert, noch mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung gerötet.

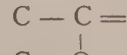
Natriumbisulfit vereinigte sich nicht mit der Substanz zu krystallisierten Salzen von Oxysulfosäuren. Auch Versuche zur Darstellung von Oximen mittels Hydroxylamin führten, sowohl in sauerer wie in alkalischer Lösung ausgeführt, zu keinem Resultat. Ebensowenig gelang es, mit salzsaurem Semikarbazid Semikarbazone des Körpers zu erhalten.

Nachdem also das Vorhandensein einer Karbonylgruppe durch die Bildung eines Hydrazones experimentell bewiesen ist, der Körper selbst jedoch trotzdem keine der für Aldehydgruppen spezifischen Reaktionen ergab, muss angenommen werden, dass die Karbonylgruppe in Form einer Ketogruppe im Spaltungsprodukt enthalten sein muss.

Beweis für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe.

Entsprechend der aus der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung aufgestellten Formel des Spaltungsproduktes enthält dieselbe unzweifelhaft 4 Atome Sauerstoff. Durch Ermittlung einer Karboxylgruppe und einer Ketogruppe ist die Bindungsform von 3 Sauerstoffatomen bereits aufgeklärt, und es erübrigt nun noch aufzufinden, in welcher Form das vierte Atom im Molekül des Körpers gebunden ist.

Nach den bereits vorausgegangenen verschiedenen Untersuchungen auf sauerstoffhaltige Gruppen, ist die Möglichkeit von verschiedenen Bindungsarten dieses Sauerstoffatoms keine grosse mehr, so dass sich die Untersuchung auf zwei Bindungsformen beschränken dürfte, nämlich entweder auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe oder eines sogenannten Brückensauerstoffes, wie dies z. B. in den Lactonen



oder in Alkylenoxyden

enthalten ist.

Gegen das Bestehen eines solchen Brückensauerstoffes in der untersuchten ungesättigten Ketosäure spricht jedoch bereits die Art und Weise der Gewinnung des Spaltungsproduktes, da im Allgemeinen Substanzen mit einem derart gebundenen Sauerstoffatom durch Alkalien bezw. Säuren oder Wasser aufgespalten werden müssten.

Trotzdem wurde zum Beweise, dass eine derartige Bindung nicht vorliegen kann, der Körper im zugeschmolzenen Rohr mit verdünnter KOH auf 170° erhitzt. Beim Ansäuren eines derartig behandelten Rohrinhaltes mit verdünnter Schwefelsäure wurde ein weisser, flockiger Niederschlag erhalten, der sich durch seinen Schmelzpunkt und seine sonstigen Eigenschaften als die ursprüngliche Säure zu erkennen gab.

Die grösste Wahrscheinlichkeit hatte demnach das Vorliegen einer Hydroxylgruppe, nachdem nun auch die Bindung als Brückensauerstoff mit Sicherheit als ausgeschlossen betrachtet werden darf.

Zum Nachweis von Hydroxylgruppen wurde versucht Acetyl- bzw. Benzoylverbindungen mit dem Spaltungsprodukt zu erhalten.

Versuche zur Acetylierung.

Da sich alkoholisches Hydroxyl oft leicht durch Erhitzen mit Eisessig oder Natriumacetat in das Acetylprodukt umwandeln lässt, so wurden zu einem Versuche 0,3 g Substanz mit 0,3 g geschmolzenem Natriumacetat und der vierfachen Menge Eisessig am Rückflusskühler im Wasserbad erhitzt. Zur Abscheidung des etwa gebildeten Acetylproduktes wurde das Gemisch in Wasser gegossen, wodurch eine braune harzige Masse ausgefällt wurde, die durch den Ausfall der Kakodyloxydreaktion keinen Gehalt an Acetylgruppen ergab.

Die sehr häufig zur Acetylierung angewandte Methode mittels Essigsäureanhydrid und Pyridin führte ebenfalls zu keinem Acetylprodukt, sondern lieferte das Ausgangsmaterial wieder unverändert zurück. Von gleichem Erfolg war ein Acetylierungsversuch mit Acetylchlorid und Pyridin.

Eigentümlich und geradezu charakteristisch ist nachstehende Reaktion des Spaltungsproduktes, die gelegentlich der Acetylierungsversuche gefunden wurde.

Löst man eine kleine Probe des Körpers in Chloroform, gibt hierauf etwas Essigsäureanhydrid und einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu, so entsteht nach kurzer Zeit eine dunkelrote, stark fluoreszierende Lösung, die auch bei starker Verdünnung mit Chloroform die Fluoreszenz beibehält.

Wird diese Reaktion statt in Chloroform in ätherischer Lösung unter Kühlung ausgeführt, so entsteht sofort eine hell- bis dunkelrote, harzige, zähe Ausscheidung, die sich in Wasser sehr leicht mit blutroter Färbung löst, in Petroläther dagegen unlöslich ist.

Alle Versuche, diesen so erhaltenen Körper weiter zu reinigen und zu identifizieren, versagten, so dass etwas Bestimmtes über ein allenfalls vorgelegenes Acetylprodukt nicht gesagt werden kann.

Versuche zur Benzoylierung.

Nachdem, wie aus Obigem ersichtlich ist, ein Acetylprodukt nicht zu erhalten war, wurde versucht, allenfalls ein Benzoylprodukt des Körpers zu gewinnen.

Nach der zur Benzoylierung allgemein angewandten Schotten-Baumann'schen Methode wurde die Substanz mit der entsprechenden Menge 20proz. Natronlauge und sechs Teilen Benzoylchlorid bis zum Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid geschüttelt. Es schied sich hiebei jedoch kein Körper ab, auch nicht bei nachfolgendem Verdünnen mit Wasser. Beim Ansäuren fielen braungelbe Harzmassen aus.

Auch bei Benützung von Pyridin und Benzoylchlorid entsprechend der Acetylierungsmethode konnte ebenfalls kein Benzoylprodukt des Spaltungsprodukts erhalten werden.

Trotz des einstweilen ungünstigen Ausfalles der experimentellen Beweise für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe ist deren Existenz dennoch sehr wahrscheinlich. Möglicherweise befindet sich das Hydroxyl in sehr geschützter Stellung im Molekül und zeigt daher so geringe Aktivität.

Vermutlich handelt es sich um ein Hydroxyl in einer Oxymethylengruppe $C = \underset{\underset{H}{|}}{C} - OH$ oder $C = \underset{\underset{C}{|}}{C} - OH$, zu welcher Annahme das Verhalten des Körpers gegen Eisenchloridlösung berechtigt.

Da im Allgemeinen Phenole in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine Farbenreaktion ergeben, die bei Zusatz von Alkohol etc. verschwindet, liefern die acyklischen Oxymethylenverbindungen diese Reaktion besonders gut in organischen Lösungsmitteln.

Setzt man z. B. zu einer Lösung des Spaltungsproduktes

in Benzol oder Äther einen Tropfen Eisenchlorid, so färbt sich die Flüssigkeit sofort ziegelrot.

Dieser Reaktion entsprechend wäre das Vorliegen einer Enolgruppe ziemlich sicher, jedoch als absolut sicherer Beweis hiefür kann das Eintreten dieser Eisenreaktion nicht betrachtet werden, da dieselbe umgekehrt selbst bei erwiesenen Enolformen nicht eintritt.

Nach den vorliegenden Untersuchungen ist demnach das aus der α-Säure durch Behandeln mit Natriumhydroxyd erhaltene Spaltungsprodukt als eine ungesättigte Oxyketosäure zu betrachten von der empirischen Formel $C_{15}H_{24}O_4$.

Bei Vergleichung dieser Formel mit der für die α-Säure aufgestellten von $C_{20}H_{30}O_5$ ergibt sich, dass die mit Natriumhydroxyd erhaltene Säure nicht durch blosse Aufspaltung oder Öffnen des Moleküls der α Säure entstanden sein kann, sondern dass eine direkte Spaltung, ein Zerfall der ursprünglichen Substanz in zwei, vielleicht auch mehrere Komponenten stattgefunden hat.

Diese Vermutung von dem Auftreten verschiedener Spaltungsprodukte der α-Säure gab die Veranlassung zu weiteren Untersuchungen in dieser Richtung.

Da sich etwaige andere Spaltungsprodukte der α-Säure mit Natronlauge im Filtrat von dem näher untersuchten, festen Spaltungsprodukt befinden mussten, wurden die hievon gegesammelten Filtrate, die stark sauer waren, zunächst mit Soda neutralisiert, und hierauf am Wasserbad auf ein kleines Volumen eingeengt. Ein grosser Teil des von der Neutralisation herrührenden Natriumsulfats wurde alsdann aus der Lösung durch Zusatz von Alkohol ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Auswaschen dieses Natriumsulfatniederschlags mit Alkohol ergab derselbe keinen Gehalt an organischen Verbindungen.

Aus dem alkoholischen Filtrat hievon wurde nun durch andauerndes Eindampfen und Wiederaufnehmen mit Wasser der Alkohol allmählich vollständig entfernt und die so erhaltene dicke, braune, schwach bitter schmeckende Masse mit Schwefelsäure angesäuert und alsdann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

Sogleich nach erfolgtem Ansäuern schied sich eine beträchtliche Menge eines stark ranzig riechenden dunkelbraunen Öles auf der Oberfläche des Kolbeninhaltes ab.

Das von der nun folgenden Destillation im Wasserdampfstrom herrührende wässrige Destillat hatte stark saure Reaktion, war milchig getrübt und schied auf der Oberfläche ein hellgelb gefärbtes Öl ab, von intensivem, der Valeriansäure ähnlichem Geruch. Im Destillationskolben war nach Beendigung der Destillation die Ölschicht verschwunden, jedoch befand sich jetzt am Boden des Gefässes eine dunkelbraune, zähe Masse von intensiv bitterem Geschmack.

Ein kleiner Teil des Wasserdampfdestillats wurde nun mit Alkalilauge neutralisiert, wobei die vorher milchige, zum

Teil Öltröpfchen enthaltende Flüssigkeit vollständig wasserklar wurde, unter Eintritt einer schwachen Gelbfärbung.

Diese Lösung gibt mit Silbernitrat einen weissen, flockigen, sich am Licht langsam schwach bräunenden Niederschlag, der sich rasch absetzt und unter dem Mikroskop amorph erscheint.

Da dem Geruch des Wasserdampfdestillats entsprechend eine niedere Fettsäure darin vorzuliegen schien, deren Silbersalze im allgemeinen in heissem Wasser leichter als im kalten löslich sind, wurde der erhaltene Niederschlag längere Zeit mit Wasser ausgekocht, wobei sich zum Teil Silber ausschied, zum Teil braungefärbte Silberverbindungen ungelöst blieben. Diese Zersetzung und die zersetzten Substanzen rühren von, bei der Wasserdampfdestillation mit übergerissenen und auch die Gelbfärbung des Destillats verursachenden Harzsäuren her, die mit Silberverbindungen harzsaures Silber bilden, das durch Licht und Wärme leicht Veränderung erleidet.

Filtriert man nun heiss von diesem Rückstand ab, so scheiden sich aus dem klaren, farblosen Filtrat beim langsamen Abkühlen zahlreiche blättrige Krystallaggregate ab, die silberhaltig sind.

Der Silbergehalt ergab sich aus nachfolgenden Analysen:

angewendete Substanz	gef. Silber	% Silber
0,4450	0,2292	51,51
0,4010	0,2055	51,25

Das Mittel beider Bestimmungen beträgt 51,38 %, während die Formel des valeriansauren Silbers 51,67 % Ag verlangt.

Es war also neben der bereits näher untersuchten ungesättigten Oxyketosäure noch Valeriansäure bei der Spaltung der α-Säure mit Natriumhydroxyd erhalten worden.

Oxydation der α-Säure.

Schliesslich wurde noch versucht, durch Oxydation der α-Säure ebenfalls zu Zersetzungs- bezw. Spaltungsprodukten zu gelangen, deren Ermittlung eventuell noch weiteren Einblick in das Molekül dieses interessanten Körpers verschaffen würde.

Entsprechend der von Bungener und später wiederholt von G. Barth ausgeführten Oxydation der β-Säure, wurde in analoger Weise auch bei der Oxydation der α Säure vorgegangen, nachdem vorher angestellte Versuche zur Oxydation mit Chromsäure oder Salpetersäure zu keinem verwertbaren Resultat geführt hatten.

Es wurden daher 10 gr rohe α-Säure mit Natronlauge in Lösung gebracht und nun langsam erst in der Kälte, später beim Erhitzen auf dem Wasserbad Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung zugesetzt, was nach ca. 24 Stunden der Fall war. Alsdann wurde von abgeschiedenem Braunstein abfiltriert, das Filtrat auf ein kleines Volumen eingedampft, hierauf mit Schwefelsäure angesäuert und nun mit Wasserdampf destilliert.

Das wässrige Destillat, von saurer Reaktion, und eigentümlich geraniumartigen Geruch, wurde vorerst genau neutralisiert und dann zur Ausfällung von organischen Säuren mit Silbernitratlösung versetzt. Sogleich entstand ein starker, flockiger, weisser Niederschlag, der sich bereits nach einigen Minuten zu bräunen begann. Beim Filtrieren verblieb auf dem Filter ein sich immer dunkler färbender, gallertiger Niederschlag. Da dieser Filterrückstand anscheinend in fortschreitender Zersetzung begriffene Silberverbindungen enthielt, wurde versucht durch Auskochen dieses Niederschlags eventuell darin vorhandene Silbersalze von Fettsäuren zu extrahieren.

Nach ½ stündigem Behandeln des Filterrückstandes am Wasserbad wurde von dem dabei entstandenen dunkelbraun bis grau gefärbten Rückstand abfiltriert. Beim Abkühlen des Filtrats resultierte eine krystallinische, weisse Ausscheidung, die sich durch Bestimmung des Silbergehalts als valeriansaures Silber zu erkennen gab. Die Ausbeute an krystallisiertem Salz war jedoch im Verhältnis zur angewandten Ausgangssubstanz sehr gering.

Da nach dieser Art der Oxydation in alkalischer Lösung, wie sie Barth mit der β-Säure durchführte, die α-Säure, wie bereits erwähnt, grösstenteils zu dieser mit Silbernitrat schleimigen, lichtempfindlichen Substanz oxydiert wird, wurde nun versucht, die Oxydation in saurer Lösung durchzuführen.

Es wurde zu diesem Zweck eine neuangestellte Probe von 10 gr roher α-Säure wie beim vorhergegangenen Versuch in Alkalilauge gelöst und nun zunächst mit Permanganat bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Nach Eintritt dieses Zustandes wurde nach Abfiltrieren des MnO_2 mit Schwefelsäure angesäuert und Permanganat unter allmählichem Erhitzen auf Siedetemperatur bis zum Eintritt einer einige Zeit anhaltenden Rotfärbung zugesetzt.

Nachdem alsdann die gesamte Oxydationsflüssigkeit nach vorausgegangener Neutralisation bedeutend eingeengt worden war, wurde abermals angesäuert und nun im Wasserdampfstrom destilliert. Das hiebei erhaltene farblose, pelargoniumartig riechende Destillat, das Lackmus intensiv rot färbte, gab, nachdem es mit Alkali neutralisiert war, mit Silbernitrat einen starken, flockigen weissen Niederschlag. Dieser wurde nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser längere Zeit ausgekocht, wobei er sich grösstenteils unter Hinterlassung eines braunen, flockigen Rückstandes auflöste. Aus dem Filtrat hievon schied sich alsbald mit zunehmender Abkühlung ein deutlich blättrig krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet folgenden Silbergehalt nach dem Veraschen ergab:

angew. Silbersalz	gefund. Silber	% Ag.
0,2040	0,1222	59,9

Aus diesem Silbergehalt berechnete sich das Molekulargewicht der betreffenden Säure zu 73,3.

Diese Werte würden fast genau übereinstimmen mit den für propionsauren Silber berechneten, das einen Silbergehalt von 59,7% und ein Molekulargewicht von 74 besitzt.

Das Filtrat von diesem propionsauren Silber wurde eingeengt und nun wieder der Krystallisation überlassen. Es schieden sich wieder zahlreiche schön ausgebildete Kryställchen ab, die ebenfalls nach dem Auswaschen und Trocknen im Exsiccator analysiert wurden.

Der Silbergehalt wurde zu 51,4% gefunden und die Elementaranalyse des Silbersalzes führte zu folgenden Zahlen:

angew. Substanz	gef. CO_2	gef. CH_2O	% C	% H
0,3051	0,3206	0,1240	28,6	4,4

Auf valeriansaures Silber berechnet, ergeben sich

für Ag. 51,67%,
„ H 4,3%,
„ C 28,7%.

Es war also bei dieser Art der Oxydation propionsaures und valeriansaures Silber aus der Oxydationsflüssigkeit erhalten worden.

Da die Bildung von Propionsäure von etwa zu weit getriebener Oxydation herrühren konnte, wurde die Oxydation abermals, jedoch in folgender Weise ausgeführt:

Nachdem wieder ca. 10 g α-Säure in alkalischer Lösung vollständig oxydiert worden waren, wurde die alsdann auf ein kleines Volumen eingedampfte Flüssigkeit in den für die Wasserdampfdestillation verwendeten Kolben gebracht und stark angesäuert. Hierauf wurde die Wasserdampfdestillation unter gleichzeitigem Zulaufenlassen von Permanganatlösung durchgeführt, so dass auf diese Weise die flüchtigen Oxydationsprodukte, sogleich nach ihrer Bildung, durch die Destillation der weiteren oxydierenden Einwirkung entzogen wurden.

Es resultierte unter Auftreten des bekannten Geruches ein stark saures Destillat, das nach erfolgter Neutralisation mit Silbernitrat sogleich einen weissen flockigen Niederschlag ergab.

Der Silbergehalt des mit heissem Wasser auskrystallisierten Salzes ergab sich aus nachstehender Analyse:

angew. Substanz	gef. Silber	% Ag
0,2997	0,1497	51,71

Es war also bei dieser Art der Oxydation der α-Säure nur Valeriansäure erhalten worden.

Um jedoch auch etwaige bei der Oxydation entstandene nichtflüchtige Spaltungsprodukte zu ermitteln, wurde die im Destillationskolben befindliche vollständig klare, saure Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt.

Aus dem ätherischen Auszug resultierte nach dem Verdunsten des Äthers eine unbedeutende Menge eines gelbbraunen Harzes, jedoch keine krystallinischen Substanzen.

Die Oxydation der α-Säure führt also in normaler Weise nur zur Valeriansäure.

Die bei dieser Arbeit erhaltenen Resultate über die α-Säure lassen sich nun in folgender Weise zusammenfassen: Die α-Säure gibt mit Natronlauge zwei Spaltungsprodukte: eine ungesättigte Oxyketosäure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}N_4$ und Valeriansäure.

Bei der Oxydation resultiert nur Valeriansäure.

Ob das erstere Spaltungsprodukt identisch ist mit dem von Barth durch Behandlung mit Kalilauge und Schwefelsäure aus der α-Säure dargestellten Körper, von stark sauren Eigenschaften, ist zweifelhaft, da sowohl die Elementaranalysen, als auch die angeführten physikalischen Eigenschaften der von ihm beschriebenen Substanz, nicht mit dem hier untersuchten Spaltungsprodukt übereinstimmen und dem er die Formel $C_{15}H_{20}O_3$ gab.

Ferner erwähnt er eine charakteristische Farbreaktion der Lösung des Körpers in Chloroform beim gelinden Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure. Diese Farbreaktion bzw. Violettfärbung deutete auf das Vorliegen eines harzsäureähnlichen Körpers hin, für die diese Reaktion im Allgemeinen typisch ist.

Auch mit dem aus dem Hopfenbitter und verdünnter Schwefelsäure von Issleib dargestellten Spaltungsprodukt kann das hier näher untersuchte Spaltungsprodukt der α-Säure nicht identisch sein, da nach der Elementaranalyse des Spaltungsprodukts von Issleib für C = 66,55% für H = 7,11% verlangt.

Da ausser der ungesättigten Oxyketonsäure und Valeriansäure kein anderes Spaltungsprodukt bei der Behandlung der α-Säure mit Natriumhydroxyd erhalten wurde, so müssen diese beiden Komponenten beim Zusammentreten wieder das Molekül der α-Säure ergeben.

Würde diese Vereinigung der Spaltungsprodukte unter

Austritt von einem Molekül Wasser vor sich gehen, so müsste der α-Säure die Formel

$$(C_{15}H_{24}O_4 + C_5H_{10}O_2) - H_2O = C_{20}H_{32}O_5$$

zukommen.

Diese Formel unterscheidet sich von der bisher hiefür angenommenen nur durch ein Plus von zwei Wasserstoffatomen; C. J. Lintner fand für die α-Säure einen Gehalt von 8,74% H, Bamberger und Landsiedl einen solchen von 8,77 und 8,84% H. Aus der Formel $C_{20}H_{30}O_5$ berechnet sich ein H-Gehalt von 8,57%, für die Formel $C_{20}H_{32}O_5$ 9,09% H.

Diese angeführten Analysenergebnisse nähern sich alle dem aus letzterer Formel zu 9,09% H berechneten Wert, denn wenn auch der Wasserstoffgehalt eines Körpers durch die Elementaranalyse eher zu hoch als zu niedrig befunden wird, so ist bei den obenerwähnten Analysenergebnissen zu berücksichtigen, dass dieselben niemals aus vollkommen harzfreier α-Säure erhalten wurden.

Da das Harz, welches aus der Säure durch Oxydation entsteht, einen geringeren Wasserstoffgehalt besitzt wie die α-Säure selbst, so müssen alle für den Wasserstoffgehalt der α-Säure gefundenen Werte etwas zu niedrig ausfallen.

Es dürfte daher keinem Zweifel mehr unterliegen, die bisher für die α-Säure giltige Formel $C_{20}H_{30}O_5$ durch die Formel $C_{20}H_{32}O_5$ zu berichtigen.

Jedoch nicht allein die empirische Formel kann unter Umständen durch die Kenntnis der Spaltungsprodukte eines Körpers Änderung erfahren, sondern weit mehr noch erhält man hierdurch Aufklärung über Eigenschaften, Reaktionen, kurz die chemische Natur der betreffenden Substanz.

So ist die α-Säure zufolge der mit Natriumhydroxyd erhaltenen Spaltung als ein Kondensationsprodukt des Körpers $C_{15}H_{24}O_4$ mit Valeriansäure zu betrachten, da dieses ein ganz den Fettsäurestern ähnliches Verhalten zeigt.

Im Übrigen besitzt jedoch die α-Säure nicht die Eigenschaften eines Esters. Das eigentümliche Verhalten des Körpers zu Alkali, Ammoniak, Blei, Kupfer u. s. w., damit salzartige Verbindungen einzugehen, weshalb er die Bezeichnung

»Säure« erhielt, weist vielmehr darauf hin, dass höchstwahrscheinlich ein die Laktongruppe enthaltender Körper vorliegt, der alle Eigenschaften der von Hantsch als »Pseudosäuren« bezeichneten Substanzen zeigt.

Derartige Laktone lassen sich in alkoholischer oder wässrig-alkoholischer Lösung mit Alkalien genau wie Säuren titrieren, jedoch unter langsamerem Vorsichgehen der Neutralisation.

Infolge dieser Eigentümlichkeit der α-Säure war es möglich, dass Barth durch Titration derselben mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge die, mit dem theoretischen Werte von 352 gut übereinstimmenden Äquivalentgewichte von 345 bezw. 337 erhielt, wodurch auch zugleich bewiesen ist, dass bei Vornahme dieser Art von Neutralisation keine Spaltung des Moleküls, sondern nur eine Umlagerung im Molekül stattfinden muss, da andernfalls ganz abweichende Werte gefunden werden müssten.

Ebenso werden umgekehrt aus diesen »neutralisierten« Flüssigkeiten bei Zusatz von Säuren diese Pseudosäuren wieder langsam regeneriert. Die α-Säure ist demnach höchstwahrscheinlich ein Lakton, das als Pseudosäure fungiert und es wäre daher eine Änderung der Bezeichnung »α-Säure« in »Humulon« vorzuschlagen.

Dementsprechend könnte dann die daraus durch Spaltung erhaltene ungesättigte Oxyketosäure als »Humulinsäure« bezeichnet werden.